

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-248879  
(43)Date of publication of application : 17.10.1988

---

(51)Int.CI. C09J 3/12  
C09J 3/16

---

(21)Application number : 62-080741 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD  
(22)Date of filing : 01.04.1987 (72)Inventor : MORI OSAMU  
OYAMA MOTOFUMI  
KUKI HIROSHI

---

## (54) ADHESIVE FOR BONDING BETWEEN RUBBER AND ORGANIC SYNTHETIC FIBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an adhesive for bonding between nitrile group-contg. highly saturated rubber and organic synthetic fiber, giving adequate bond strength at normal temperature and even after aging, by blending a specific nitrile group- contg. highly saturated rubber latex and resorcin-formaldehyde resin.  
**CONSTITUTION:** The objective adhesive can be obtained by blending (A) a nitrile group-contg. highly saturated rubber latex with an iodine value  $\leq 120$  (pref. 0W100) (e.g., butadiene-acrylonitrile copolymer rubber latex) and (B) a resorcin- formaldehyde resin in the weight ratio A/B=pref. 100/10W180. This adhesive may be combined with a 2,6-bis(2,4-dihydroxyphenylmethyl)-4-chlorophenol composition, etc.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-248879

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 J  
3/16  
3/16

識別記号

J E C  
J L P

府内整理番号

6681-4J  
6681-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ゴムと有機合成繊維の接着剤

⑯ 特願 昭62-80741

⑰ 出願 昭62(1987)4月1日

⑱ 発明者 森 修 神奈川県鎌倉市稻村ヶ崎5-3

⑲ 発明者 尾山元文 神奈川県横須賀市ハイランド5-27-6

⑳ 発明者 久木博 神奈川県横須賀市湘南鷹取4-25-7

㉑ 出願人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明細書

1. 発明の名称

ゴムと有機合成繊維の接着剤

2. 特許請求の範囲

ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和ゴムラテックスとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂から成るニトリル基含有高飽和ゴムと有機合成繊維との接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はニトリル基含有高飽和ゴムとポリエスチル繊維、ポリアミド繊維等の有機合成繊維の接着剤に関するものである。

(従来の技術)

天然ゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴムあるいはアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)等のゴムと補強用繊維としてのポリエスチル繊維やポリアミド繊維等の有機合成繊維から成るゴム製品としてタイヤ、ベルト、ホース等がある。

従来から、これらの繊維とゴムの接着にはステレン-ブタジエン-ビニルビリジン共重合ゴムとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂から成る接着剤が使用されている。しかしながら、自動車の排気ガス対策用のゴム材料として耐熱された耐油性及び耐熱性に優れたニトリル基含有高飽和ゴムと前記の繊維の接着に上記の従来の接着剤を使用しても熟老化後においては充分な接着強度が得られず、新規な接着剤の開発が要望されている。

(発明が解決しようとする問題点)

従って、本発明の目的は、ニトリル基を含有する高飽和ゴムと有機合成繊維の接着において常温及び熟老化後において充分な接着強度を示す接着剤を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

かかる本発明によれば、ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和ゴムラテックスとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂から成るニトリル基含有高飽和ゴムと有機合成繊維の接着剤が提供される。

本発明で使用されるラテックスを構成するニトリル基含有高飽和ゴムとしては不飽和ニトリル-共役ジエン共重合ゴムの共役ジエン単位を水素化したもの；不飽和ニトリル-共役ジエン-エチレン性不飽和モノマー三元共重合ゴム及びこのゴムの共役ジエン単位を水素化したもの；不飽和ニトリル-エチレン性不飽和モノマー系共重合ゴムが挙げられる。これらのニトリル基含有高飽和重合体ゴムは通常の重合手法及び通常の水素化方法を用いることにより得られるが、本発明においては該ゴムの製造方法は特に限定されることは省略までもない。

本発明のニトリル基含有高飽和ゴムを製造するために使用されるモノマーを以下に例示する。

不飽和ニトリルとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが、共役ジエンとしては1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソブレン、1,3-ベンタジエンなどが挙げられる。エチレン性不飽和モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸など

二ルノルボーネン、ジシクロベンタジエン、1,4-ヘキサジエンのような非共役ジエンで置換して共重合させてもよい。

ニトリル基含有高飽和ゴム中の不飽和ニトリル単位の含有量は接着性の点および被着体ゴムとのなじみより通常10～60重量%の範囲で選択され特に限定されない。また熱老化後においても充分な接着強度が得られるためには該ゴムのヨク率は120以下であり、好ましくは0～100の範囲である。

このような本発明で使用されるニトリル基含有高飽和ゴムは具体的にはブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム、イソブレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム、イソブレン-アクリロニトリル共重合ゴムなどを水素化したもの；ブタジエン-メチルアクリレート-アクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合ゴムなど及びこれらを水素化したもの；ブタジエン-エチレン-アクリロニトリル共重合ゴム、ブチルアクリレート-エトキシエチ

の不飽和カルボン酸及びその塩；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートのような前記カルボン酸のエステル；メトキシメチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチキシエチルアクリレートのような前記不飽和カルボン酸のアルコキシアルキルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミドのようなN-置換(メタ)アクリルアミド；シアノメチル(メタ)アクリレート、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、1-シアノプロピル(メタ)アクリレート、2-エチル-6-シアノヘキシル(メタ)アクリレート、3-シアノプロピルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸シアノ置換アルキルエステルなどが含まれる。

不飽和ニトリル-エチレン性不飽和单量体系共重合ゴムにおいては、該不飽和单量体の一部をビ

ルアクリレート-ビニルクロロアセテート-アクリロニトリル共重合ゴム、ブチルアクリレート-エトキシエチルアクリレート-ビニルノルボーネン-アクリロニトリル共重合ゴムなどが例示できる。

尚、本発明の各成分重合体のヨク率はJIS K0070に従って求めた値である。

本発明で使用されるニトリル基含有高飽和ゴムラテックスは該ゴムが水素化ゴムの場合は通常公知の転相法により製造され、水素化ゴムでない場合には通常の乳化重合により製造される。

転相法は、ニトリル基含有高飽和ゴムの溶液と乳化剤水溶液とを混合し、強搅拌により該ゴムを微粒子として水中に乳化分散させ、更に溶剤を除去する方法であり、この方法によってニトリル基含有高飽和ゴムのラテックスが得られる。その際のニトリル基含有高飽和ゴム溶液としては、直合および水素化反応終了時の溶液をそのまま、あるいは収縮又は希釈したものを用いることも出来るし、また固形状態とした該ゴムを溶剤に溶解して

用いることも出来る。溶剤としては該ゴム可溶性の、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどのケトン類などが単独あるいは混合して用いられる。溶液中のニトリル基含有高飽和直合体ゴムの濃度は通常1～25重量%の範囲である。通常乳化剤としては、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、ロジン酸、アルキルベンゼンゼンスルホン酸、アルキル硫酸エステルなどのカリウム塩、ナトリウム塩、ポリオキシエチレン系のノニオン性乳化剤などが、単独であるかは混合して用いられる。

ニトリル基含有高飽和ゴム溶液と水との容量比は、通常3：1～1：2の範囲である。乳化分散させる際の搅拌機としては、各種のホモミキサー、超音波乳化機などが使用される。乳化液からの溶剤の除去はスチームストリッピング法などの公知の方法により行われる。

本発明の接着剤は上記のニトリル基含有高飽和

ニロン繊維；ポリエステル繊維；ナイロン、アラミド（芳香族ポリアミド）等のポリアミド繊維等が挙げられる。これらの繊維はステーブル、フィラメント、コード状、ロープ状、帆布等の織物の形態で使用される。

本発明で使用されるこれらの有機合成繊維の被覆体であるニトリル基含有高飽和ゴムは本発明のラテックスを構成する前記のニトリル基含有高飽和ゴムとゴム中の単量体単位は同じであり、不飽和ニトリル単位の含有量は繊維と複合化されたゴム製品の耐油性の点から通常10～60重量%の範囲であり、ヨク素価は耐熱性の点から120以下、好ましくは0～100より好ましくは0～80の範囲である。

本発明の接着剤を用いた該ゴムと該繊維の接着は、本発明の接着剤を浸漬処理後加熱処理した該繊維と該ゴムに加硫剤、充てん剤等の配合剤を添加して調製されたゴム配合物と複合化した後加硫することにより達成される。

該繊維の加熱処理の条件も本発明において特に

ゴムラテックスにレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂を配合したものであるが、該樹脂としては従来使用のもの（例えば特開昭55-142635号開示のものなど）が使用でき、特に制限されない。又接着力を高めるために従来から使用されている2,6-ビス（2,4-ジヒドロキシフェニルメチル）-4-クロロフェノール組成物等の化合物との併用も差しつかえない。

本発明の接着剤は通常、本発明の該ゴムラテックスの固形分100重量部に対してレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂を10～180重量部（乾燥重量）混合したものが使用される。

また本発明の接着剤中の本発明の該ゴムラテックスの一部を本発明の主旨が損なわれない範囲でステレン-ブタジエン共重合ゴムラテックスおよびその変性ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムラテックスおよびその変性ラテックス、天然ゴムラテックス等のうちの1種または2種以上で代替することができる。

本発明で使用される有機合成繊維としては、ビ

限定されるものではなく、繊維の種類に従って多少の変動はあるが、浸漬により付着したRFLを反応定着するに十分な温度と時間であり、通常140～250℃位で数分間行なわれる。

なお、通常、繊維の種類によっては前記処理液への浸漬に先立って繊維を予めイソシアネート溶液、エポキシ溶液又はそれらの混合液に浸漬し、乾燥処理しておくことも可能である。この場合、乾燥温度は、後続の熱処理温度以下が望ましい。  
（発明の効果）

本発明の接着剤の使用は従来の接着剤に比べて優れた初期接着力を与え、かつ従来の接着剤を使用した場合に比し、極めて著しい熱老化後の接着力の改善がはかられるので有機合成繊維を抗強体として用いた歯付伝導ベルト、Vベルトなどの各種ベルト、耐圧ホース、フレオンホースなどの各種ホース等の製造に使用することができる。

（実施例）

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例中の部及び者は

特開昭63-248879 (4)

とくに断りのないかぎり乾燥重量基準である。

[試料作成例1]

(ニトリル基含有高結和重合体ゴムの調製)

メチルイソブチルケトンに乳化重合アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)およびブタジエン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル三元共重合ゴムを溶解し、Pd-カーボン触媒を用いて水素化して第1表記載のヨウ素価を有する水素化NBRおよび水素化アクリロニトリル-ブタジエン-ブチルアクリレート三元共重合ゴムを作成した。

第1表

ゴム名 組成	アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム					アクリロニトリル-ブタジエン-ブチルアクリレート共重合ゴム		
	a	b	c	d	e(=)	f	g	h
結合アクリロニトリル(重量%)	37	37	45	57	33	35	35	35
ブチルアクリレート単位部分(重量%)	-	-	-	-	-	60	55	35
ヨウ素価	103	51	25	159	308	23	156	23

注) \*未水素化NBR

[試料作成例2]

第3表に示す配合処方に従ってニトリル基含有高結和ゴムと配合剤とをロール上で混練し、約5mm程度の厚さのゴム配合物のシートを作成した。

第3表

配合処方	ゴム配合物	1(部)	2(部)
Zetpol 2020 (*1)	1.00	—	
Zetpol 2000 (*2)	—	1.00	
亜鉛華1号	5	5	
ステアリン酸	1	—	
SRFカーボンブラック	5.0	5.0	
硬質	0.5	—	
テトラメチルウラムジスルフィド	1.5	—	
メルカブトベンゾチアゾール	0.5	—	
ベロキシモンR-4D (*3)	—	6	

注) (\*1) 日本ゼオン社製品: ヨウ素価2.8, 結合アクリロニトリル量3.6%

(\*2) 日本ゼオン社製品: ヨウ素価4, 結合アクリロニトリル量3.6%

(\*3) 日本油脂社製品: n, p-ジイソプロピルベンゼンの $\alpha, \alpha'$ -ビス- $\alpha$ -ブチルバーオキサイド

[試料作成例2]

(ラテックスの調製)

第1表に示すゴム試料2.4.6.9を27.5.4.9のトルエン/ジクロロエタン(75/25容積%)混合浴媒に溶解した。オレイン酸カリウム1.2g、ロジン酸カリウム1.2g及び水酸化カリウム0.045g、水300gから成る乳化剤水溶液中へ搅拌下に上記ゴムの浴液を注ぎ、次いで室温でTE-ホモミキサー(特殊機化工業製M型)を使用して10,000回転/分で10分間強搅拌した。得られた乳化液から、ステームストリッピングにより浴媒を除去し、ついでエバボレーターを用いて濃縮し、固体分の割合が約3.0%のラテックスを得た。更に、室温で3,000回転/分で1.5分間遠心分離をし、過剰の乳化剤の除去及び濃縮を行った。得られたラテックスの固体分及びpHを第2表に示す。

第2表

ラテックス名	A	B	C	D	E	F	G	H
使用したゴム名	a	b	c	d	e	f	g	h
固体分(%)	45.3	45.5	45.0	45.0	45.4	45.0	45.4	45.6
pH	9.3	9.5	9.2	9.0	9.5	9.2	9.3	9.5

実施例1

第3表の処方に従って第2表記載のA~Hの各ラテックスと常法に従って調製したレゾルシン-ホルマリン(RP)液とを混合し、常法に従ってレゾルシン-ホルマリン-ラテックス(RPL)液を調製した。

第4表 ナイロン織維用のRPL液の組成(部)

R P 液	R P L 液
レゾルシン	11.0
ホルマリン(37%)	6.0
カセイソーダ(10%)	3.0
水	246.0
合計	256.0
	合計 58.50

ナイロン織維コード(●●●●●)ナイロン6、構造1260D/2)を上記のRPL液に浸漬し、200℃で2分間加熱処理した。この処理コードを試料作成例3のゴム配合物(1又は(2)のシートで挟み、コード引抜き試験(日テスト、ASTM D 2138-72)に従う)用試料を作成した。試験片は、ゴム配合

特開昭63-248879(5)

物(4)の場合は160℃で20分間、ゴム配合物(4)の場合は170℃で20分間加硫した。老化後のコード引抜き強度を見るために試験片を120℃で2週間の空気熱老化試験を行なった。初期接着力及び熟老化後の接着力の結果を第5表に示す。

第 5 表

実験番号	本発明例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
結果	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ラテックス粒	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ゴム配合物粒	1	1	1	1	1	口	口	1	1	1
接着力 (kg/cm)										
初期	18.3	20.1	16.1	19.4	17.2	16.9	16.5	9.1	8.5	8.9
熟老化後	16.9	18.8	14.3	18.1	15.8	14.7	14.1	6.0	5.3	5.8

## 实施例 2

アラミド繊維コード(デュポン社製 ケブラー、構造 1500 D / 2.127 T / =) を第 6 表の前処理液に浸漬し 220 ℃で 2 分間加熱処理した後、第 8 表のラテックスを使用して第 7 表記載の処方に従って調製した RFL 浸漬液に浸漬し 250 ℃で 1 分間熱処理した。この処理コードを第 3 表のゴ

第 8 章

実験番号 結果	本発明例				比較例		
	11	12	13	14	15	16	17
ラテックス量	B	C	H	B	E	B	O
ゴム配合物量	1	1	1	口	1	口	1
接着力(kg/cm)							
初期	21.6	19.8	18.9	21.3	8.6	7.1	8.3
熟老化後	20.3	18.0	17.4	19.6	5.6	5.0	5.1

实施例 3

ポリエステル樹維コード(●●●●●)ポリエチレンテレフタレート、構造 $1500\text{D}/2$ )を第9段の前処理液に浸漬し、 $255^{\circ}\text{C}$ で2分間加熱処理した後、実施例1のRFL液に浸漬し、 $255^{\circ}\text{C}$ で2分間加熱処理した。

この処理コードを試料作成例3のゴム配合物(1)又は(4)で挟み、コード引抜き試験用試料を作成した。試験片は、 $160^{\circ}\text{C}$ で20分間加熱した。実施例1と同様に初期接着力及び熟老化後の接着力を求めた。結果を第10表に示す。

ム配合物のシートで挟み実施例1と同じ方法でコード引抜き試験用試料を作成した。引抜き試験の結果を第8図に示す。

## 第6章 プラミド標椎の前処理液の組成

グリセリンのジグリシジルエーテル	222部
10% NaOH 水溶液	0.28部
5% "AEROSOL" OT (7.5% 固型分) (**)	0.56部
水	969.4部
合計	1000.0部

(\*4) 日本エアロジル社製品

### 第7表 アラミド繊維用のRFL液の組成(部)

第9表 ポリエステル繊維の前処理液の組成

	デナコール EX-611 (*1)(*4)	6 部
(1)液	ネオコール SW-50 (*2)(30%)(*7)	4 部
	水	8 0 5 *
	(コロネット 2503 (*3)(*8)	1 4 *
(2)液	ネオコール SW-50 (30%)	4 *
	水	4 2 *
		B 8 5

注) 仙藻と凹板とを混合して前処理液とする。

注) (\*) 永瀬産業社製、ソルビトールポリグリシジルエーテル

(47) 第一工業製薬社製、シオクナルスルフォサクシネットNa塩

(=8) 日本ポリウレタン社製、4,4'-ジフェニルメタンジイソ

#### シアネットのフェノールブロック体

第 10 表

実験番号 結果	本品明例				比較例		
	18	19	20	21	22	23	24
ラテックスHg	B	C	H	B	B	B	G
ゴム配合物Hg	1	1	1	口	1	口	1
接着力 (kg/cm)							
初期	2.51	2.03	2.08	2.22	1.03	8.4	9.8
熟老化後	2.13	1.81	1.88	2.06	6.6	5.8	4.1

特許出願人 日本セオൺ株式会社

# Best Available Copy